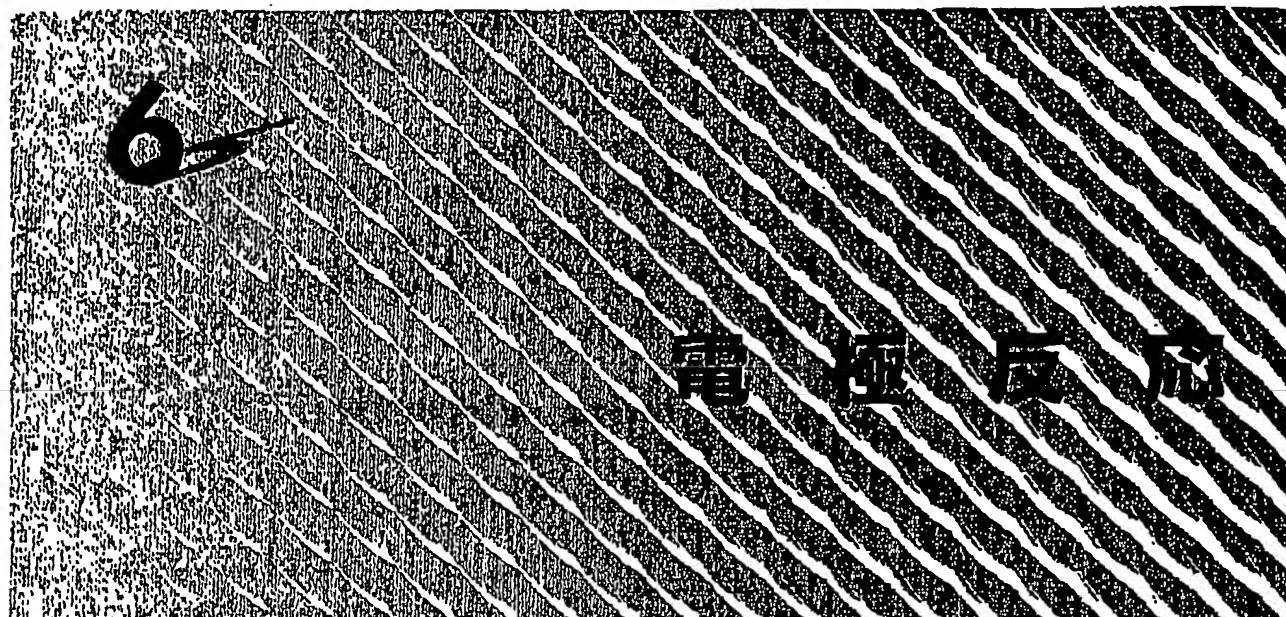


「ベーシック電気化学」
大塚、加納、桑田 著者（化学同人）



電池の両端にある一定電圧を加えたとき、まずその電極電位に対応する電気二重層を形成するための充電電流(charging current)が流れる。5章で述べたように、電気二重層はコンデンサーに類似したものであり、その充電に必要な電気量はきわめて少量であるため、比較的短時間に充電電流は減少する。このようにして電極表面に静電場が形成されると、この静電場のもとで電極反応が起こり、ファラデー電流(Faradaic current)が流れる。本章ではこのファラデー電流について説明する。

6.1 電極反応の基本過程

最も単純な電極反応は図6.1のように表現できる。まず、電極反応の主体は電極 / 溶液界面での電荷移動であり、これを(不均一)電荷移動過程(heterogeneous charge - transfer process)と呼ぶ。この電荷移動過程によって、電極表面と電極近傍の溶液相との間には反応物と物質の濃度差(厳密には電気化学ポテンシャル差)が生じ、物質移動が起こる。これを物質移動過程(mass -

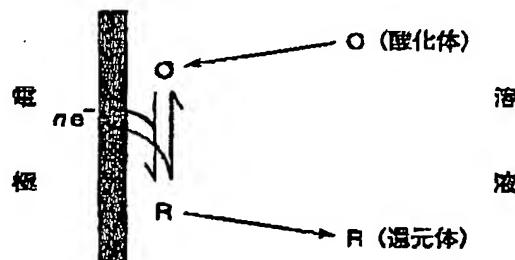


図 6.1 最も単純な電極反応の経路

transfer process) と呼ぶ。溶液相内部においては、この電流に見合う電荷が電解質イオンの電気泳動によって運ばれる(イオン電気伝導過程)。これら三種類の過程のうち、最も遅い過程で電流の性質が支配されるが、通常の電極反応系では、イオン電気伝導過程が律速にならないよう、反応に関与しない支持電解質を過剰に共存させて、実際上、電荷移動過程と物質移動過程が重要になる。ただし、現実の電極反応系では、反応関与物質が溶液相で化学反応する場合や、電極表面に吸着・脱着(adsorption / desorption)し、反応に関与する場合もある。

6.2 電荷移動過程

6.2.1 電極反応速度

いま、つぎのような電極反応を考える。



ここで、 v ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) と k (cm s^{-1}) はそれぞれ電極の単位表面積当たりの反応速度と速度定数を表し、下つきの「および」はそれぞれ正方向および逆方向の反応を示す。酸化体(O)および還元体(R)の電極表面濃度(電極からの距離 $x = 0$ 、時間 t における濃度)をそれぞれ $c_o(0, t)$ と $c_R(0, t)$ ($\text{mol cm}^{-3} = \text{mM}$) とすると、各反応速度はつぎのように表すことができる。

$$v_f = k_f c_o(0, t) \quad (6.2)$$

$$v_b = k_b c_R(0, t) \quad (6.3)$$

これらの速度式は、均一系一次反応の場合と類似しているが、 v や k の次元が異なるので注意されたい。

ファラデーの法則[式(1.1)]から、電気量 Q (C) と電解によって消費されたOあるいは生成したRの正味のモル数 N (mol) の間には

$$Q = -nFN \quad (6.4)^*$$

の関係があるので、ファラデー電流 I ($\text{A} = \text{C s}^{-1}$) は次式で表される。

$$I = \frac{dQ}{dt} = -nF \frac{dN}{dt} \quad (6.5)$$

この式で、 dN/dt (mol s^{-1}) は電極反応速度 v ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) に電極表面積 A (cm^2) を乗じたものにほかならず、結局、

$$I = -nFAv \quad (6.6)$$

となる。このように、電流 I は電極反応速度 v を表すことをよく理解されたい。なお、式(6.2)および式(6.3)の v_f と v_b についてもつぎのように書ける。

* 本章では、電気量(Q)と電流(I)は酸化方向[式(6.1)の逆方向]を正にとった。一部の書物では逆になっているので注意されたい。

$$|I_f| = nFAv_f \quad (6.7)$$

$$|I_b| = nFAv_b \quad (6.8)$$

ここで、 I_f および I_b はそれぞれ正(還元)方向および逆(酸化)方向の電解電流である。式(6.6)における正味の電解電流 I は、これらの正・逆方向の電解電流の差 $[I = -(|I_f| - |I_b|)]$ であるから、式(6.2)および式(6.3)を用いてつぎのように与えられる。

$$I = -nFA[k_f c_0(0,t) - k_b c_R(0,t)] \quad (6.9)$$

なお、電流はしばしば単位電極表面積当たりに規格化され、電流密度 i ($\equiv I/A$) ($A \text{ cm}^{-2}$) で表現されることがある。

6.2.2 電極反応速度定数

電極反応速度定数 k_f および k_b は電極電位に依存する。ここではその依存性を示す基本式を絶対反応速度論に基づいて導く。

まず、速度定数がアレニウス式(Arrhenius equation)によって表されるとする。

$$k_f = A_f e^{-\Delta G_f^\ddagger / RT} \quad (6.10)$$

$$k_b = A_b e^{-\Delta G_b^\ddagger / RT} \quad (6.11)$$

ここで、 ΔG_f^\ddagger および ΔG_b^\ddagger は、それぞれ正反応および逆反応の活性化エネルギーであり、また A_f および A_b は通常のアレニウス式でみられる頻度因子である。一般に、均一相反応の活性化エネルギーは広い温度範囲で一定とみなせるが、電極反応では活性化エネルギーは電極電位によって変化する。これをボテンシャルエネルギー曲線を用いて模式的に示したのが図6.2である。ここでボテンシャルエネルギー曲線は電位が変わっても変化しないとする。こ

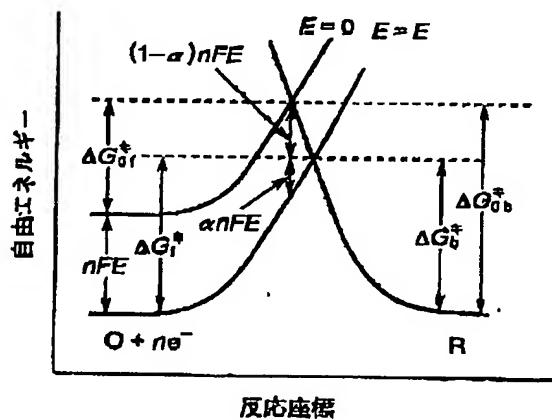


図6.2 電荷移動過程のボテンシャルエネルギー曲線

*1 酸化体側の曲線だけが、電子のポテンシャルの変化分($-nFE$)だけ下方向にシフトしている。溶液中にある酸化体と還元体のポテンシャルはいずれも電極電位によって変化しない。

の図のなかで $E = 0$ の曲線は、ある与えられた実験条件下で任意の電位基準に対して電極電位がゼロでのポテンシャルエネルギー曲線に相当し、 $E = E$ の曲線¹¹は電極電位を E だけ正側に変化させた場合に相当している。そして、 ΔG_{0f}^{\pm} と ΔG_{0b}^{\pm} は、それぞれ $E = 0$ での正方向および逆方向の活性化エネルギーである。

図から明らかのように、正反応の電位 E における活性化エネルギーは、全エネルギー変化(nFE)のうち α ($0 < \alpha < 1$) の割合だけ $E = 0$ の場合より高くなっている。

$$\Delta G_f^{\pm} = \Delta G_{0f}^{\pm} + \alpha nFE \quad (6.12)$$

ここで、 α は移動係数 (transfer coefficient) と呼ばれ、電極反応の速度論的パラメータ (kinetic parameter) の一つである。一方、逆反応の電位 E での活性化エネルギーは、 $E = 0$ の場合より $(1-\alpha)nFE$ だけ低くなっている。

$$\Delta G_b^{\pm} = \Delta G_{0b}^{\pm} - (1-\alpha)nFE \quad (6.13)$$

式(6.12)と式(6.13)を式(6.10)と式(6.11)に代入すると、つぎのような関係を得る。

$$k_f = A_f \exp \left[-\frac{\Delta G_{0f}^{\pm}}{RT} \right] \times \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} E \right] \quad (6.14)$$

$$k_b = A_b \exp \left[-\frac{\Delta G_{0b}^{\pm}}{RT} \right] \times \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E \right] \quad (6.15)$$

式(6.14)の右辺の $A_f \exp[-\Delta G_{0f}^{\pm}/RT]$ と式(6.15)の右辺の $A_b \exp[-\Delta G_{0b}^{\pm}/RT]$ は電位に無関係で、 $E = 0$ での速度に等しい。そこで、これらの量を k_f^0 または k_b^0 とおくと、式(6.14)および式(6.15)はつぎのようになる。

$$k_f = k_f^0 \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} E \right] \quad (6.16)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E \right] \quad (6.17)$$

*2 平衡状態では見かけ上電極反応は起こらないので、O₂ や R の濃度は電極からの距離に依存せず一定である。電極表面から十分離れた溶液をバルク (bulk) または母液と呼ぶ。

平衡状態では、平衡電位 E° と O₂ および R のバルク濃度¹² (c_O° および c_R°) との間にはつぎのネルンスト式が成立する。

$$E^{\circ} = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^{\circ}}{c_R^{\circ}} \quad (6.18)$$

ここで、 E'' は式量電位 (formal potential) と呼ばれるもので、標準酸化還元電位 E° と

$$E'' = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_0}{\gamma_R} \quad (6.19)$$

の関係にある。ただし、 γ_0 および γ_R は O および R の活量係数である。いま、 $c_o^* = c_R^*$ の場合を考えると、式 (6.18) より $E'' = E^\circ$ であり、また平衡状態 ($v_f = v_b$) ではパルク濃度と電極表面濃度は等しい [$c_o^* = c_o(0, t)$ および $c_R^* = c_R(0, t)$] から、式 (6.2) および式 (6.3) より $k_f = k_b$ となる。したがって、式 (6.16) および式 (6.17) からつきの関係を得る。

$$k_f^0 \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} E'' \right] = k_b^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} E'' \right] = k^\circ \quad (6.20)$$

ここで、 k° は式量電位における k_f および k_b に等しく、標準速度定数 (standard rate constant) と呼ばれる速度論的パラメータの一つである。この k° を用いて式 (6.14) と式 (6.15) を書き換えると、

$$k_f = k^\circ \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E'') \right] \quad (6.21)$$

$$k_b = k^\circ \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} (E - E'') \right] \quad (6.22)$$

これらの式は、バトラー (J. A. V. Butler) らによって導かれたものであり、電極反応速度の理論的研究においてきわめて重要な式である。

さらに、式 (6.21) および式 (6.22) を式 (6.9) に代入すると次式を得る。

$$I = -nFAk^\circ \left\{ c_o(0, t) \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E'') \right] - c_R(0, t) \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} (E - E'') \right] \right\} \quad (6.23)$$

この式はバトラー・ボルマー式* (Butler-Volmer equation) と呼ばれ、電荷移動過程における電流と電位の関係を表す一般式である。この式には二つの速度論的パラメータ (k° および α) が含まれており、それぞれつきのような物理的意味をもつ。

標準速度定数 (k°)

電極反応の速度論的容易さを表すパラメータである。この値が大きいほど速やかに平衡に達し、小さい場合には反応が遅い。しかし、 k° が小さくても

* この式の名称は、しばしば式 (6.21) および式 (6.22) や式 (6.28) にも用いられる。

電極電位を正または負に大きくすることによって, k_f または k_b を大きくすることができる [式 (6.21) および式 (6.22) を見よ].

移動係数 (α)

図6.2に示したボテンシャルエネルギー障壁の対称性を表すパラメータで, 対称 (すなわちボテンシャルエネルギー曲線の傾きの絶対値が同じ) であれば, $\alpha = 0.5$ (通常, この値に近い値をとる) である. 通常の理論的取り扱いでは, α は電位に依存しないとしてよいが, 厳密には電位に依存するもので, これは理論的にも予測されている (マーカス理論 → コラムを参照). しかし, α の電位依存性を明確に示した実験例は少ない.

電極反応が平衡 ($E = E^\circ$) の場合, 正味の電流は流れない ($I = 0$). また, 上で述べたように平衡ではバルク濃度と電極表面濃度は等しいので, 式 (6.23) からつきの関係が得られる.



マーカス理論

1992年, カリフォルニア工科大学のマーカス (R. A. Marcus) 教授は, 「化学系における電子移動反応理論への貢献」によりノーベル賞を受賞した. 受賞理由には, 「マーカス理論は, 緑色植物による光エネルギーの固定化, 光化学的な燃料の生産, 化学発光, 寸電性高分子の導電性, 腐食, 電解合成, 電気分析, などなどの広範な電子移動反応の予測ができる」とある.

マーカス理論によると, 電子移動反応の活性化エネルギーは単純化した場合, 次式で与えられる.

$$\Delta G^\circ = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right)^2$$

ここで, ΔG° は反応の標準自由エネルギー, λ は再配向エネルギー (reorganization energy) と呼ばれるもので, 電子移動反応に伴う分子内の結合状態の変化による寄与 (λ_m) と溶媒分子の配向変化による寄与 (λ_{sol}) の和になる. このように, λ の値がわかれば上式から電子移動の活性化エネルギーが計算でき, 電子移動の速度が予測できる. ここにマーカス理論の価値がある. なお, マーカスは2章で述べたような溶媒和エネルギーの静電理論に基づいて λ_{sol} が評価できることを示した.

電極反応の場合, ΔG° は $nF\eta$ (η は過電圧) で置き換える. 式 (6.1) の正方向の活性化エネルギーに



マーカス (R. A. Marcus, アメリカ, 1923 ~)
(© The Nobel Foundation)

については,

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_{\text{or}}^\circ + \frac{1}{2} nF\eta + \frac{(nF\eta)^2}{16 \Delta G_{\text{or}}^\circ}$$

のように書ける. ただし, $\Delta G_{\text{or}}^\circ$ は平衡電位での活性化エネルギーで, $\Delta G_{\text{or}}^\circ = \lambda/4$ である. 過電圧 η が小さくて右辺第三項が無視できる場合, $\alpha = 0.5$ とすれば式 (6.12) と同様になり, パトラー・ボルマーラー式の場合に一致する. η が大きいと右辺第三項が無視できず, α が電位に依存することになる.

$$nFAk^{\circ}c_0^* \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E^c - E^*)\right] = nFAk^{\circ}c_R^* \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E^c - E^*)\right] = I_0$$

(6.24)

この I_0 は平衡での電解電流を示し、交換電流 (exchange current) と呼ばれる。また、 I_0 を電極の単位面積当たりで定義したものを交換電流密度 (exchange current density; $i_0 = I_0/A$) と呼ぶ。

式 (6.24) の E^* に式 (6.18) の右辺を代入して、 i_0 で表すと、次式を得る。

$$\rightarrow i_0 = nFk^{\circ}(c_0^*)^{1-\alpha}(c_R^*)^{\alpha} \quad (6.25)$$

このように i_0 は k° に比例するので、しばしば k° の代わりに速度論的パラメータとして用いられる。

式 (6.23) のバトラー・ポルマー式を電流密度ならびに式 (6.25) の交換電流密度を用いて書き換えると、つきのようになる。

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_0(0, t)}{c_0^*} \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \frac{c_R(0, t)}{c_R^*} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (6.26)$$

ただし、 η は過電圧 (overpotential または overvoltage) と呼ばれ、電極電位の平衡電位からのずれとして定義される。

$$\boxed{\eta = E - E^*} \quad (6.27)$$

式 (6.26) における界面濃度とバルク濃度の比 $[c(0, t)/c^*]$ は、物質移動過程の影響を表しており、これが 1 に近似できる場合[†]、次式のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} C_0: 酸化剤 (O_2) 濃度 \\ C_R: 塩素 (H_2O) \\ \alpha \approx 0.5 \end{array} \right\}$$

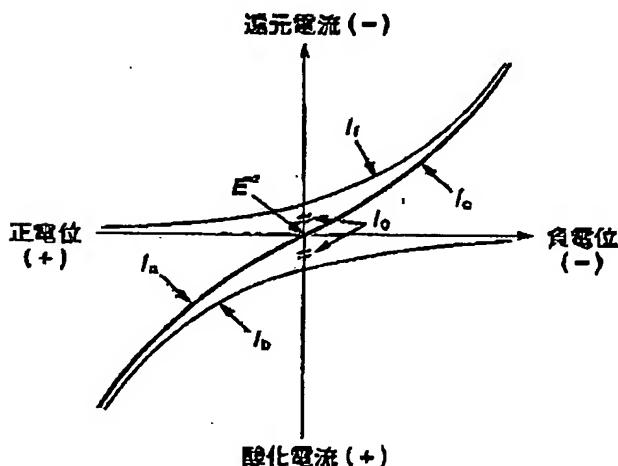


図 6.3 バトラー・ポルマー式による
陰極電流と陽極電流

[†] 混液を十分に攪拌している場合や電流密度が非常に小さい場合に相当する。

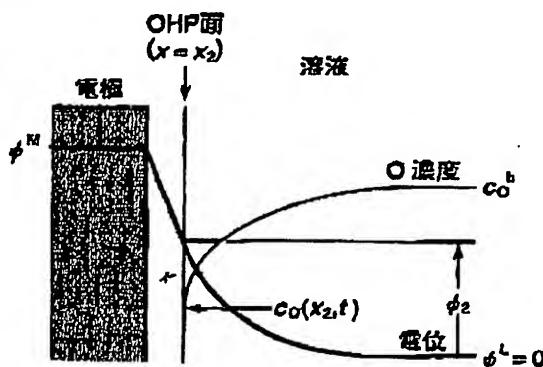
$$i = -i_0 \left[\exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] \right] \quad (6.28)$$

η が正または負に十分大きい場合、このバトラー・ポルマー式はさらに簡略化することができ、その近似式はターフェル式 (Tafel equation) と呼ばれる

電気二重層効果

電極反応関与物質がイオンの場合、電極反応速度は電気二重層内の電位分布の影響を受ける。

いま、溶液中に十分な量の支持電解質が存在し、電極表面の電気二重層の構造が支持電解質によってのみ決まるものとする。もし酸化体 O が陽イオン (電荷数 z) であるとするならば、電気二重層内の電位分布に従って図のようにボルツマン分布すると予想される。



もし O が電極に特異吸着しなければ、 O は外部ヘルムホルツ (OHP) 面までしか電極に近づけないので、 O はこの場所で電極と電子接受を行うことになる。したがって、真の表面濃度はこの OHP 面 ($x = x_2$) での濃度 $c_0(x_2, t)$ となり、次式で与えられる。

$$c_0(x_2, t) = c_0^b \exp \left(\frac{-zF\phi_2}{RT} \right) \quad (a)$$

ここで、 ϕ_2 は OHP 面の電位であり、 c_0^b は電気二重層のすぐ外側の濃度で、通常の電極反応速度の理論的取り扱いにおける表面濃度 $c_0(0, t)$ に相当する。

本論の解説において、 O の基元電流 I_f は $c_0(0, t)$ を用いてつぎのように表された。

$$|I_f| = nFAk_t^0 c_0(0, t) \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{a'}) \right] \quad (b)$$

しかし、本来の O の濃度は $c_0(0, t)$ ではなく $c_0(x_2, t)$ であり、また図からわかるように、電極表面での電子接受に直接かかわる電位も E ($= \phi^{\text{u}} + \text{定数}$) ではなく $E - \phi_2$ ($= \phi^{\text{u}} - \phi_2 + \text{定数}$) である。したがって、 I_f はつぎのように表現すべきである。

$$|I_f| = nFAk_t^0 c_0(x_2, t) \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - \phi_2 - E^{a'}) \right] \quad (c)$$

ただし、 k_t^0 は “真” の標準速度定数である [簡単のため、 α については式 (b) と同じとした]。式 (c) に式 (a) を代入し、 $c_0^b = c_0(0, t)$ を考慮して変形すると、

$$|I_f| = nFAk_t^0 c_0(0, t) \exp \left[\frac{(\alpha n - z)F}{RT} \phi_2 \right] \times \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{a'}) \right] \quad (d)$$

となる。この式と式 (b) を比較すると、つぎの関係が得られる。

$$k^0 = k_t^0 \exp \left[\frac{(\alpha n - z)F}{RT} \phi_2 \right] \quad (e)$$

この式を用いると、測定によって得られた見かけの速度定数 k^0 への電気二重層の効果を補正 [Frumkin (フルムキン) 補正という] することができる。ただし、 ϕ_2 の値を界面張力や微分容量の測定に基づいてあらかじめ評価しておく必要がある。

(章末問題 6.4 を参照). ターフェル式やバトラー・ポルマー式は、電荷移動過程だけが律速の場合の電流(密度)-電位曲線を解析するのによく用いられる。

式(6.28)のバトラー・ポルマー式に基づく電流と電位の関係を図6.3(p.93)に示した。電極電位 E が平衡電位 E° の場合、正・逆方向の電流値の大きさは等しくなり ($|I_r| = |I_b| \equiv I_0$)、正味の電流は観察されない ($i = 0$)。 E が E° よりも負の電位では、 $|I_r|$ のほうが $|I_b|$ より大きくなり、負の電流が観測される。この電流 I_r は陰極電流(cathodic current)と呼ばれる。一方、 E° よりも正の電位では、 $|I_b|$ のほうが $|I_r|$ より大きくなり、正の電流が観測される。このときの電流 I_b は陽極電流(anodic current)と呼ばれる。

6.3 物質移動過程

4.1 節において、静止溶液中の荷電粒子の移動がネルンスト・プランク式 [式(4.7)]で与えられることを示したが、通常のポルタシメトリー測定などにおいて溶液中に十分な量の支持電解質が含まれるような場合や中性分子については、泳動による項を無視できる。このような場合、フラックスは単に拡散による項のみによって与えられる。

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (6.29)$$

この関係式は拡散現象を記述するフィックの第一法則(Fick's first law)という。

いま粒子が溶液内を x 軸方向に移動しているとしよう。 x 軸と垂直な単位面積の断面を単位時間内で通過する粒子の量は式(6.29)で与えられる。 x および $x+dx$ にある単位面積の断面で囲まれる微小体積内の物質收支を考えると、次式が成立する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx = -D \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} \right] \quad (6.30)$$

dx が十分小さいとき上式はつきのように表される*。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.31)$$

* 偏分保級の定義を思いだそう。

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

となる。この式はフィックの第二法則(Fick's second law)として知られており、第一法則とともに電極での物質移動過程を解析するうえで最も重要な式である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.